

Article

« Revue sur l'enlèvement des métaux des effluents par adsorption sur la sciure et les écorces de bois »

J. F. Fiset, J. F. Blais, R. Ben Cheikh et R. D. Tyagi

Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol. 13, n° 3, 2000, p. 325-349.

Pour citer cet article, utiliser l'information suivante :

URI: <http://id.erudit.org/iderudit/705397ar>

DOI: 10.7202/705397ar

Note : les règles d'écriture des références bibliographiques peuvent varier selon les différents domaines du savoir.

Ce document est protégé par la loi sur le droit d'auteur. L'utilisation des services d'Érudit (y compris la reproduction) est assujettie à sa politique d'utilisation que vous pouvez consulter à l'URI <https://apropos.erudit.org/fr/usagers/politique-dutilisation/>

Érudit est un consortium interuniversitaire sans but lucratif composé de l'Université de Montréal, l'Université Laval et l'Université du Québec à Montréal. Il a pour mission la promotion et la valorisation de la recherche. Érudit offre des services d'édition numérique de documents scientifiques depuis 1998.

Pour communiquer avec les responsables d'Érudit : info@erudit.org

Revue sur l'enlèvement des métaux des effluents par adsorption sur la sciure et les écorces de bois

Review on metal removal from effluents by adsorption on sawdusts and wood barks

J.-F. Fiset¹, J.-F. Blais^{1*}, R. Ben Cheikh², R. Dayal Tyagi¹

Reçu le 7 décembre 1999, accepté le 5 juillet 2000**.

SUMMARY

Wood industry by-products such as barks and sawdusts have been widely studied in recent years for their property of metal adsorption and metal removal from contaminated effluents. Concerning the utilization of sawdusts, many researchers have studied metal adsorption on material from species such as red fir, mango, lime, pine, cedar, teak, Japanese red pine and Japanese beech. As regards wood barks, several species were studied, in particular pine, oak and spruce. The present review gives a progress report on the efficiency of these various inexpensive materials for the adsorption of different metals (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn). The points discussed relate to the preparation methods (washing, drying, screening) and the chemical treatments of the adsorbents (acid or base treatment, formaldehyde treatment, phosphatation, carboxylation, sulfoethylation, carboxymethylation, etc.). We also consider the operating conditions used during adsorption, the thermodynamic, kinetic and other models applicable to the adsorbent-adsorbate couple, the effect of the operational parameters (time of contact, pH, temperature, adsorbent concentration, particle size, etc.), as well as the principles and mechanisms involved in metal removal by the adsorbents.

The accumulation of organic or inorganic matter at the solid-liquid interface is the basis of almost all surface reactions. Adsorption is often a process described in terms of isotherms, which represent the relationship between the concentration of a solute in solution and the quantity adsorbed at the surface at constant temperature. The isotherms are often used to establish the maximum adsorption capacity of a given adsorbent for metals. Langmuir and Freundlich isotherms are the most frequently used and their models are presented in this review.

1. Institut national de la recherche scientifique (INRS-Eau), Université du Québec, 2800, rue Einstein, bureau 105, C.P. 7500, Sainte-Foy, QC, G1V 4C7, Canada.

2. École nationale d'ingénieurs de Tunis, BP 37, Le Belvédère, 1002 Tunis, Tunisie.

* Correspondance. E-mail : blaisjf@inrs-eau.quebec.ca

** Les commentaires seront reçus jusqu'au 31 octobre 2001.

Knowledge of adsorption parameters is essential for understanding the adsorption mechanisms involved. Usually, the maximum adsorption capacity for sawdusts and barks is reached after one hour. The pH of the ambient water is a very important parameter because it affects the metal adsorption capacities. For most of the metals studied, the adsorption capacity increases when the pH increases. The opposite effect is observed for metals involved in an anionic complex (Cr, Se, Pt, Au). Metal adsorption efficiency also improves with increases in substrate concentration because there are more available adsorption sites. Metal adsorption is affected by another important factor, the particle size. In effect, a smaller size particle increases the specific surface and improves the adsorption capacity. The presence of anions in the effluent doesn't appear to have a great effect on adsorption results with sawdusts. However, some anions were reported to have an influence on the metal adsorption capacities of barks. In the case of a metal mixture, the presence of one metal may influence, compete or exclude the recovery of another metal from the solution.

Sawdusts contain lignin, cellulose, tannin and protein. Wood tannin likely serves as a primary adsorption site for divalent cations. The application of chemical treatments on sawdusts could modify the lignin functional groups. Other studies regarding the participation of major components of barks (lignin, carbohydrate and protein) in the adsorption process revealed the involvement of amine and carboxyl functional groups. The proposed mechanism involves an ion-exchange process. This phenomenon suggests that cationic exchange is the active mechanism for some wood species, in agreement with the work of some researchers.

Currently, only a few industries use plant biomass to eliminate metals in wastewater. To encourage industries to use this biotechnology, research has to be oriented towards the cheapest and most competitive process rather than the current and conventional process. Forest waste products are produced in large quantities in several countries. They constitute easily-available resources of low cost. Future research in this field should be focussed on cheap new chemical treatments to apply to by-products to improve their adsorption capacities.

Key-words: *metals, adsorption, bark wood, sawdust, biomass, wastewater, effluents.*

RÉSUMÉ

Les résidus de transformation du bois tels les écorces et la sciure de bois ont été largement étudiés depuis quelques années pour leur propriété d'adsorption et d'enlèvement des métaux toxiques contenus dans les effluents contaminés. En ce qui concerne la sciure de bois, les recherches répertoriées ont porté principalement sur l'utilisation du sapin rouge, du manga, du tilleul, de l'épinette, du pin, du cèdre, du teck, de l'akamatsu et du buna. Pour ce qui est des écorces de bois, plusieurs espèces ont été étudiées, notamment les écorces de pin, de chêne et d'épinette. La présente revue fait le point sur les performances de ces différents adsorbants peu coûteux pour l'adsorption des principaux métaux contaminants (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb et Zn). Les points discutés portent sur les méthodes de préparation (lavage, séchage et tamisage) et de traitement chimique de l'adsorbant (traitement acide ou basique, traitement à la formaldéhyde, phosphatation, carboxylation, sulfoéthylation, carboxyméthylation, etc.), les conditions opératoires utilisées lors de l'adsorption, les modèles thermodynamiques, cinétiques et autres applicables au couple adsorbant-adsorbat, l'effet des principaux paramètres opératoires (temps de contact, pH de traitement, température, concentration d'adsorbant, taille des particules, etc.), les principes et les mécanismes impliqués dans l'élimination des contaminants métalliques par les adsorbants présentés.

Mots clés : *métaux, adsorption, écorces de bois, sciure de bois, biomasse, eaux usées, effluents.*

1 – INTRODUCTION

Les standards et normes imposés aux industries dont les effluents contiennent des métaux lourds sont de plus en plus exigeants. Par exemple, aux États-Unis les concentrations maximales quotidiennes suivantes sont permises par l'agence de protection environnementale pour les effluents des industries existantes de finition de métaux rejetés dans un réseau d'égout municipal : 0,69 mg Cd L⁻¹, 2,77 mg Cr L⁻¹, 3,38 mg Cu L⁻¹, 0,69 mg Pb L⁻¹, 3,98 mg Ni L⁻¹, 0,43 mg Ag L⁻¹ et 2,61 mg Zn L⁻¹. Pour les nouvelles industries, la limite maximale pour le cadmium a été fixée à 0,11 mg L⁻¹. Ce resserrement des limites est essentiellement attribuable à la progression continue de la production industrielle et au développement des connaissances sur la toxicité des métaux lourds, qui intègrent la chaîne alimentaire humaine par accumulation dans les plantes et les animaux, ce qui est essentiellement due à leur non biodégradabilité.

Plusieurs types de procédés peuvent être appliqués pour l'enlèvement et la récupération des métaux présents dans les effluents (HAYES, 1985 ; BROOKS, 1991 ; BLAIS *et al.*, 1999) : la précipitation et coprécipitation, l'adsorption et biosorption, l'électrodéposition et électrocoagulation, la cémentation, la séparation par membranes, l'extraction par solvant, l'échange d'ions.

Tableau 1 Adsorbants végétaux employés pour la récupération des métaux.

Table 1 Vegetable adsorbents used for metal recovery.

Adsorbants végétaux	Références
Bagasse de canne à sucre	KUMAR et DARA (1982), MARSHALL et CHAMPAGNE (1995), GUPTA <i>et al.</i> (1998)
Déchets de riz	MARSHALL <i>et al.</i> (1993), MARSHALL et CHAMPAGNE (1995), TIWARI <i>et al.</i> (1995), KHALID <i>et al.</i> (1999)
Déchets de thé et de café	TEE et KHAN (1988), ORHAN et BÜYÜKGÜNGÖR (1993)
Écailles d'arachides	RANDALL et HAUTALA (1975), RANDALL <i>et al.</i> (1975, 1978)
Écorces d'arbres	RANDALL (1977), KUMAR et DARA (1980a), AOYAMA <i>et al.</i> (1993), SEKI <i>et al.</i> (1997), AL-ASHEH et DUVNJAK (1998)
Enveloppes de graines de soya	MARSHALL et CHAMPAGNE (1995)
Enveloppes et fibres de coton	GUTHRIE (1952), ROBERTS et ROWLAND (1973), MARSHALL et CHAMPAGNE (1995)
Enveloppes et fibres de noix de coco	ESPINOLA <i>et al.</i> (1998), QUEK <i>et al.</i> (1998)
Feuilles de conifères	WATANABE et KISHI (1991), CHO <i>et al.</i> (1999)
Mousse de tourbe	COUPAL et LALANCETTE (1976), COUILLARD (1994), HO et MCKAY (1999, 2000)
Pailles d'orge	LARSEN et SCHIERUP (1981)
Pelures d'oignons et d'ail	KUMAR et DARA (1980b, 1982)
Résidus de betterave à sucre	DRONNET <i>et al.</i> (1997)
Résidus de canola	AL-ASHEH et DUVNJAK (1996)
Résidus de maïs	BOSINCO <i>et al.</i> (1996)
Résidus de transformation d'olives	GHARAIBEH <i>et al.</i> (1998)
Sciures de bois	BHARGAVA <i>et al.</i> (1987), VAISHYA et PRASAD (1991), BRYANT <i>et al.</i> (1992), AJMAL <i>et al.</i> (1998)

Les méthodes conventionnelles utilisées pour atteindre les concentrations en métaux lourds imposées pour les rejets liquides ont montré leurs limites et sont souvent fort coûteuses. L'utilisation d'adsorbants organiques et inorganiques peu coûteux pour éliminer les métaux lourds des eaux naturelles et effluents industriels contaminés a montré ses preuves comme alternatives aux méthodes physicochimiques traditionnelles (BAILEY *et al.*, 1999). Le *tableau 1* regroupe d'ailleurs divers adsorbants végétaux étudiés pour la récupération de métaux à partir d'effluents.

Une fois adsorbés sur les végétaux, les métaux peuvent être soit concentrés et récupérés par une désorption en milieu acide avec régénération des adsorbants (processus comparable à celui de l'emploi des résines échangeuses d'ions) (AJMAL *et al.*, 1996), ou soit récupérés dans les cendres issues de la combustion des végétaux (BRYANT *et al.*, 1992). La solution concentrée de métaux obtenue lors d'une désorption en milieu acide peuvent être soit recyclée dans l'industrie métallurgique, ou encore, disposée comme une matière dangereuse. Quant à elles, les cendres de combustion des végétaux doivent être, dans la plupart des cas, disposées comme un déchet dangereux.

Le but de cette mise au point bibliographique est de présenter les études entreprises dans le domaine de l'élimination des métaux contaminants les plus courants par adsorption sur des résidus de transformation du bois tels les sciures et les écorces d'arbres, lesquels sont des matériaux abondants et peu coûteux, notamment au Canada.

2 – SCIURES DE BOIS

Les résidus de coupes et de transformation du bois représentent l'une des principales biomasses étudiées pour l'adsorption des métaux. Les sciures naturelles ou traitées chimiquement provenant de différentes espèces d'arbres ont été étudiées pour l'enlèvement de divers métaux en solution dont le cuivre, le cadmium, le plomb, le nickel, le chrome (Cr^{III} et Cr^{VI}), le mercure et le zinc. Les recherches ont porté principalement sur les sciures des espèces suivantes : sapin rouge *Abies magnifica* (BRYANT *et al.*, 1992), manga (*Mangifera indica*) (AJMAL *et al.*, 1996, 1998), tilleul (*Tilia americana*) (HOLAN et VOLESKY, 1995), épinette (*Picea engelmannii*) (HOLAN et VOLESKY, 1995), pin (*Pinus roxburghii*) (CHATTERJEE *et al.*, 1996), cèdre (*Cedrus deodara*) (CHATTERJEE *et al.*, 1996), teck (*Teca*) (SHUKLA et SAKHARDANDE, 1990), akamatsu (*Pinus desiflora*) et buna (*Fagus crenata*) (MORITA *et al.*, 1987), ainsi que *Bassia latifolia* (VAISHYA et PRASAD, 1991). Le *tableau 2* présente les études répertoriées portant sur l'adsorption des métaux sur des sciures de bois de diverses espèces, ainsi que les principaux paramètres étudiés lors de ces recherches.

2.1 Préparation physique des sciures

La préparation des sciures de bois pour l'adsorption des métaux consiste habituellement en un lavage à l'eau, suivi de leur séchage au four (100-105 °C) et tamisage (VAISHYA et PRASAD, 1991 ; AJMAL *et al.*, 1998). Les sciures peuvent

Tableau 2 Études portant sur l'adsorption des métaux sur des sciures de bois.**Table 2** Studies on metal adsorption on wood sawdusts.

Références	Types de sciures	Métaux	Paramètres étudiés
AJMAL <i>et al.</i> (1996)	<i>Mangifera indica</i>	Cr ^{VI}	pH, concentration d'adsorbant, traitement au phosphate, récupération du Cr ^{VI} des effluents d'électroplacage
AJMAL <i>et al.</i> (1998)	<i>Mangifera indica</i>	Cu ²⁺	pH, température, temps de contact, concentration d'adsorbant, taille des particules, salinité, enlèvement du Cu ²⁺ des eaux de rivière, isothermes de Freundlich et Langmuir
AVAL (1991)	n.d.	Cu ²⁺ , Pb ²⁺	Essai en colonne, pH
BHARGAVA <i>et al.</i> (1987)	n.d.	Cd ²⁺ , Cr ^{III} , Pb ²⁺	Temps de contact, concentration d'adsorbant
BRYANT <i>et al.</i> (1992)	<i>Abies magnifica</i>	Cu ²⁺ , Cr ^{VI}	pH, température, temps de contact, isothermes de Freundlich et Langmuir
CHAN <i>et al.</i> (1992)	n.d.	Cu ²⁺ , Cr ^{III} , Pb ²⁺ , Ni ²⁺	Traitement chimique des sciures par formation de cellulose acide iminodiacétique, pH, cinétique et capacité d'adsorption
CHATTERJEE <i>et al.</i> (1996)	<i>Pinus roxburghii</i> <i>Cedrus deodara</i>	Ni ²⁺	Isotherme de Freundlich
HOLAN et VOLESKY (1995)	<i>Picea engelmannii</i> <i>Tilia americana</i>	Cd ²⁺ , Ni ²⁺ , Pb ²⁺	Traitement chimique avec formaldéhyde, carboxylation, sulfoéthylation, carboxyméthylation, phosphorylation, isotherme de Langmuir
MORITA <i>et al.</i> (1987)	<i>Pinus desiflora</i> <i>Fagus crenata</i>	Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Hg ²⁺ , Ni ²⁺ , Mg ²⁺ , UO ₂ ²⁺ , Zn ²⁺	pH, temps de contact, traitement chimique avec polyéthylèneimine et disulfure de carbone, adsorption de l'uranium dans l'eau de mer
SHUKLA et SAKHARDANDE (1990)	Teck	Cu ²⁺	Traitement chimique avec des colorants de type monochlorotriazine
SHUKLA et SAKHARDANDE (1991)	Teck	Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Hg ²⁺ , Fe ³⁺	Traitement chimique des sciures à partir de plusieurs teintures
ULMANU <i>et al.</i> (1996)	n.d.	Cu ²⁺	Effet du temps de contact et du contre-anion
VAISHYA et PRASAD (1991)	<i>Bassia latifolia</i>	Cu ²⁺	pH, temps de contact, concentration d'adsorbant, isothermes de Freundlich et Langmuir, étude en continu

n.d. : non-disponible.

également être utilisées sans lavage, après séchage à l'air ambiant (BRYANT *et al.*, 1992).

Différentes tailles de sciures de bois ont été employées. Ainsi, dans certaines études les sciures inférieures à une certaine taille sont utilisées. Par exemple, des sciures de moins de 2 mm et de moins de 100 μm ont été employées respectivement dans les études de BRYANT *et al.* (1992) et de AJMAL *et al.* (1998). Dans d'autres cas, une fraction granulométrique bien définie est utilisée : 250 à 300 μm pour l'étude de AJMAL *et al.* (1996), 180 à 425 μm pour les travaux de MORITA *et al.* (1987) et 420 à 1 000 μm pour les recherches de BHARGAVA *et al.* (1987). Pour leur part, VAISHYA et PRASAD (1991) ont décrit l'emploi de sciures de bois d'une granulométrie géométrique moyenne de 499 μm .

2.2 Traitement chimique des sciures

La capacité de la sciure de bois à fixer les métaux peut également être grandement améliorée en leur faisant subir un traitement chimique pour modifier les sites fonctionnels d'adsorption de ces biomasses. Un traitement efficace suggéré consiste en la phosphorylation par un traitement dans une solution d'acide phosphorique et d'urée (GUTHRIE, 1952 ; HOLAN et VOLESKY, 1995).

Les autres traitements proposés comprennent la fixation à la formaldéhyde suivie d'une oxydation (forme oxo) par un traitement au périodate de sodium (NaIO_4), ou encore suivie d'une oxydation (forme carboxylique) par un traitement à l'hypochlorite de sodium (NaOCl) ou au chlorite de sodium (NaClO_2) (GUTHRIE, 1952 ; HOLAN et VOLESKY, 1995).

Un autre traitement suggéré consiste en une carboxyméthylation par une solution 40 % d'acide monochloroacétique en milieu basique (42 % NaOH), après fixation par la formaldéhyde (GUTHRIE, 1952 ; HOLAN et VOLESKY, 1995). La sulfoéthylation des sciures de bois par une solution d'acide 2-chloroéthyl-sulfonique en milieu basique représente également une autre option pour accroître la capacité de fixation des métaux de cette biomasse (GUTHRIE, 1952 ; HOLAN et VOLESKY, 1995).

D'autre part, pour l'enlèvement du Cr^{VI} (K_2CrO_4), AJMAL *et al.* (1996) ont proposé le traitement des sciures de manga par une solution de Na_2HPO_4 100 mmol L^{-1} pendant 24 heures, suivi d'un lavage à l'eau, puis séchage au four à 40 °C.

MORITA *et al.* (1987) ont décrit un traitement de la farine de bois d'akamatsu et de buna par polymérisation à l'éthylèneimine (bois- $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-)_n$ -bois) puis insertion d'un groupement dithiocarbamate (bois- $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NCS}_2-)_n$ -bois), par réaction des groupements amines secondaires avec le disulfure de carbone (CS_2).

Finalement, SHUKLA et SAKHARDANDE (1990) ont suggéré le traitement de sciures de bois de teck et d'autres types de végétaux avec des colorants de type monochlorotriazine. L'adsorption du Cu, Pb, Hg et Fe sur des sciures traitées avec divers colorants (C.I. Reactives Orange 5, 12, 13, 16 et 38, Yellow 18, Red 31 et Black 5) a été également examinée dans le document de SHUKLA et SAKHARDANDE (1991).

2.3 Détermination des capacités d'adsorption

L'accumulation de la matière organique ou inorganique à l'interface solide-liquide est à la base de la plupart des réactions en surface. L'adsorption est souvent un processus décrit en terme d'isothermes. Ces derniers représentent la relation entre la concentration d'une substance en solution et la quantité adsorbée à une température constante. Les isothermes sont souvent employés pour établir la capacité maximale d'adsorption des métaux sur des adsorbants.

Toutefois, dans plusieurs études, la capacité maximale de fixation de métaux sur des adsorbants est déterminée simplement sur la base des résultats obtenus dans différentes conditions expérimentales et s'exprime en terme de quantité de métal adsorbé par unité de masse d'adsorbant utilisé (ex. mg métal g⁻¹ adsorbant ou mmol métal g⁻¹ adsorbant).

2.3.1 Isotherme de Langmuir

D'après STUMM et MORGAN (1996), la plus simple hypothèse en matière d'adsorption est que le nombre de sites d'adsorption « S », à la surface d'un solide devient occupé par l'adsorbat de la solution « M ». En employant une stœchiométrie 1:1, on peut obtenir l'équation de Langmuir à partir de l'équilibre suivant :



où « SM » est l'adsorbat sur un site d'absorption. La constante d'équilibre pour la réaction [1] peut être représentée par la relation suivante :

$$[SM] / [S] [M] = b = \exp (-\Delta G / RT) \quad (2)$$

où « b » est la constante d'équilibre de la réaction, « ΔG » est la variation d'énergie libre, « R » est la constante des gaz parfaits et « T » est la température. En faisant l'hypothèse qu'il y a un nombre fini de sites d'absorption « S_T », l'expression ci-dessous peut alors être employée :

$$S_T = S + SM \quad (3)$$

En combinant les équations [2] et [3], on obtient alors la relation mathématique suivante :

$$SM = b S_T [M] / (1 + b [M]) \quad (4)$$

En définissant la concentration de surface « q » par l'expression ci-dessous :

$$q = [SM] / \text{masse d'adsorbant} \quad (5)$$

$$q_{\max} = [S_T] / \text{masse d'adsorbant} \quad (6)$$

On obtient l'expression générale de l'équation de Langmuir :

$$q = q_{\max} b [M] / (1 + b [M]) \quad (7)$$

Les conditions pour la validité de cet isotherme d'adsorption sont les suivantes : 1) l'équilibre s'établit jusqu'à la formation d'une monocouche ; 2) tous les sites d'adsorption sont équivalents et se répartissent de manière uniforme à la surface ; 3) la capacité d'une molécule à s'adsorber à un site donné est indépendante de l'occupation des sites voisins. Le principal inconvénient associé à

ce modèle est qu'il ne s'applique qu'à un milieu où la force ionique, le pH et les concentrations des ligands sont constants. Il fait l'hypothèse qu'il y a un seul type de sites d'adsorption, ce qui n'est toujours pas le cas. On peut transformer l'équation [7] sous une forme linéaire :

$$1/q = 1/q_{\max} + 1/(b q_{\max} [M]) \quad (8)$$

Selon l'équation [8], l'ordonnée à l'origine permet de calculer « q_{\max} » et la pente permet de déterminer la constante d'équilibre « b ».

2.3.2 Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich, également largement utilisé pour décrire l'adsorption des métaux sur des matières végétales, est un modèle empirique dont la représentation mathématique est la suivante :

$$q = m [M]^n \quad (9)$$

Où « q » est la quantité d'adsorbat associé à l'adsorbant, « m » réfère à la constante de Freundlich qui est reliée à la force de liaison, « M » est la concentration totale de l'adsorbat en solution, « n » est la mesure de la non linéarité impliquée due à la distribution des forces de liaisons. L'équation est applicable pour des solides présentant plusieurs types de sites d'adsorption et est également généralement utilisable pour des solides ayant une surface hétérogène. Lorsque $n = 1$, tous les sites sont semblables et l'isotherme de Freundlich se ramène à un isotherme de Langmuir pour lequel $q_{\max} \rightarrow \infty$.

2.4 Comparaison des capacités d'adsorption

La capacité de fixation de divers métaux sur les sciures de bois a fait l'objet de plusieurs recherches. En ce qui concerne le cuivre, AJMAL *et al.* (1998) ont obtenu une capacité de fixation maximale de 10,2 mg Cu²⁺ g⁻¹ (0,161 mmol Cu²⁺ g⁻¹) de sciures de *Mangifera indica*. Ces travaux ont été réalisés avec des sciures de taille inférieure à 100 µm et avec une concentration initiale de 170 mg L⁻¹ de Cu²⁺ à pH = 6 et T = 25 °C.

L'adsorption du cuivre sur des sciures de *Abies magnifica* (60 000 mg L⁻¹, < 2 mm) a également été étudiée par BRYANT *et al.* (1992) à des pH se situant entre 3,0 et 5,5. Une capacité maximale d'adsorption (q_{\max} , isotherme de Langmuir) de 7,1 mg Cu²⁺ g⁻¹ (0,112 mmol Cu²⁺ g⁻¹) de sciures a été mesurée à pH = 5,5 et T = 27 °C lors de ces travaux.

VAISHYA et PRASAD (1991) ont exploré l'adsorption du Cu²⁺ sur des sciures de *Bassia latifolia* (sciures de dimensions moyennes de 499 µm). La capacité maximale d'adsorption mesurée est de 4,4 mg Cu²⁺ g⁻¹ (0,069 mmol Cu²⁺ g⁻¹) de sciures. Ces essais ont été menés à pH = 7,3 en présence de 5 000 mg L⁻¹ de sciures, avec une concentration initiale de 50 mg Cu²⁺ L⁻¹ et à température ambiante.

Les essais d'adsorption du Cu²⁺ effectués par SHUKLA et SAKHARDANDE (1990) ont permis d'observer une capacité d'adsorption de 46,8 mg Cu²⁺ g⁻¹ (0,736 mmol Cu²⁺ g⁻¹) de sciures de *Teca* (20 000 mg L⁻¹) à pH = 4,5 et en présence d'une concentration initiale de 250 mg Cu²⁺ L⁻¹. Le traitement des sciures avec des colorants de type monochlorotriazine augmente quelques peu leur capacité d'adsorption. Une valeur maximale de 62,3 mg Cu²⁺ g⁻¹

(0,979 mmol Cu^{2+} g^{-1}) de sciures de teck a été atteinte par un traitement au C.I. Reactive Red 31.

D'autres travaux de recherche ont montré que les sciures de *Mangifera indica* traitées au phosphate (24 h avec 100 mmol L^{-1} Na_2HPO_4) sont très efficaces pour l'enlèvement du chrome hexavalent (AJMAL *et al.*, 1996). Une capacité de fixation maximale de 10 mg Cr^{VI} g^{-1} (0,192 mmol Cr^{VI} g^{-1}) d'adsorbant (sciures < 250-300 μm) a été obtenue avec une concentration initiale de 40 mg L^{-1} de Cr^{VI} à pH = 2 et T = 30 °C.

L'adsorption du Cr^{VI} (K_2CrO_4) sur des sciures de *Abies magnifica* (60 000 mg L^{-1} , < 2 mm) a pour sa part été étudiée par BRYANT *et al.* (1992) à des pH se situant entre 4,0 et 8,0. Une capacité maximale d'adsorption (q_{max} , isotherme de Langmuir) de 10,1 mg Cr^{VI} g^{-1} (0,194 mmol Cr^{VI} g^{-1}) de sciures a été mesurée à pH = 4,0 et T = 27 °C par ces chercheurs.

L'adsorption du Ni^{2+} sur les sciures de *Pinus roxburghii* et de *Cedrus deodara* a été examinée par CHATTERJEE *et al.* (1996). Les valeurs de q_{max} (isotherme de Freundlich) obtenues pour les essais menés à pH = 7,0, T = 26 °C, en présence de 40 000 mg L^{-1} de sciures et avec des teneurs initiales variant de 0,587 à 8,805 mg Ni^{2+} L^{-1} , étaient de 44,7 mg Ni^{2+} g^{-1} (0,762 mmol Ni^{2+} g^{-1}) de sciures de *Pinus* et de 64,6 mg Ni^{2+} g^{-1} (1,100 mmol Ni^{2+} g^{-1}) de sciures de *Cedrus*.

Pour leur part, HOLAN et VOLESKY (1995) ont déterminé les valeurs des paramètres du modèle de Langmuir pour l'adsorption du Cd^{2+} , Ni^{2+} et Pb^{2+} à pH 3,5 sur des sciures de *Picea engelmannii* traitées ou non chimiquement. Les auteurs ont aussi rapporté des résultats concernant l'adsorption de ces métaux sur les sciures de *Tilia americana*.

En ce qui concerne le Pb^{2+} , une capacité maximale de fixation de 12 et de 15 mg Pb^{2+} g^{-1} d'adsorbant (0,058 et 0,072 mmol Pb^{2+} g^{-1}) ont été déterminées respectivement avec les sciures de *Tilia* et de *Picea* non-traitées chimiquement. Ces capacités d'adsorption peuvent être augmentées appréciablement par des traitements chimiques. Ainsi, une valeur de 224 mg Pb^{2+} g^{-1} d'adsorbant (1,081 mmol Pb^{2+} g^{-1}) a été obtenue avec les sciures de *Picea engelmannii* ayant subi un traitement de phosphorylation, par rapport à 15 mg Pb^{2+} g^{-1} d'adsorbant (0,072 mmol Pb^{2+} g^{-1}) pour les sciures non-traitées.

Pour ce qui est du Cd^{2+} et du Ni^{2+} , les travaux de HOLAN et VOLESKY (1995) ont montré que la phosphorylation des sciures de *Picea engelmannii* permettait de hausser les valeurs de q_{max} à 56 mg Cd^{2+} g^{-1} (0,498 mmol Cd^{2+} g^{-1}) et 26 mg Ni^{2+} g^{-1} (0,443 mmol Ni^{2+} g^{-1}).

De fait, les travaux de HOLAN et VOLESKY (1995) ont démontré que l'effet des modifications chimiques des sciures d'épinettes (*Picea engelmannii*) sur l'augmentation de la capacité de récupération des métaux suit approximativement l'ordre suivant : sciures non-traitées < sciures traitées au formaldéhyde < forme oxo après oxydation au périodate < forme carboxylique < carboxyméthylation < phosphorylation.

L'adsorption de Cd^{2+} , Cr^{III} et Pb^{2+} sur des sciures de bois a été examinée par BHARGAVA *et al.* (1987) avec différentes concentrations d'adsorbants (1 000 à 50 000 mg L^{-1} de sciures) et d'ions métalliques (1 à 50 mg L^{-1}). Les valeurs maximales de capacité d'adsorption ont été obtenues pour les essais menés en présence de 1 000 mg L^{-1} de sciures et avec des teneurs initiales de

50 mg métaux L^{-1} . Dans ces conditions, des capacités d'adsorption de $3,11 \text{ mg Cd}^{2+} g^{-1}$ ($0,028 \text{ mmol Cd}^{2+} g^{-1}$), $6,84 \text{ mg Pb}^{2+} g^{-1}$ ($0,033 \text{ mmol Pb}^{2+} g^{-1}$) et $33,5 \text{ mg Cr}^{3+} g^{-1}$ ($0,643 \text{ mmol Cr}^{3+} g^{-1}$) ont été obtenues.

Finalement, les travaux de MORITA *et al.* (1987) ont porté sur l'adsorption de Mg^{2+} , Cu^{2+} , UO_2^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} et Mg^{2+} sur des sciures (180 à 425 μm) de *Pinus desiflora* et de *Fagas crenata* avec une concentration initiale en métaux de $0,010 \text{ mmol L}^{-1}$. Les capacités d'adsorption sur les sciures ayant subi un traitement au polyéthylèneimine et mesurés lors des essais effectués à $pH = 6$ et pendant 96 heures sont les suivants : $73,1 \text{ mg Cd}^{2+} g^{-1}$ ($0,65 \text{ mmol Cd}^{2+} g^{-1}$), $69,9 \text{ mg Cu}^{2+} g^{-1}$ ($1,10 \text{ mmol Cu}^{2+} g^{-1}$), $461,4 \text{ mg Hg}^{2+} g^{-1}$ ($2,30 \text{ mmol Hg}^{2+} g^{-1}$), $4,9 \text{ mg Mg}^{2+} g^{-1}$ ($0,20 \text{ mmol Mg}^{2+} g^{-1}$), $55,8 \text{ mg Ni}^{2+} g^{-1}$ ($0,95 \text{ mmol Ni}^{2+} g^{-1}$), $499,6 \text{ mg UO}_2^{2+} g^{-1}$ ($1,85 \text{ mmol UO}_2^{2+} g^{-1}$) et $60,1 \text{ mg Zn}^{2+} g^{-1}$ ($0,92 \text{ mmol Zn}^{2+} g^{-1}$). Les résultats obtenus dans les mêmes conditions mais avec des sciures ayant subi un traitement au polyéthylèneimine suivi d'une insertion d'un groupement dithiocarbamate sont encore supérieurs pour certains métaux, dont le mercure : $110,2 \text{ mg Cd}^{2+} g^{-1}$ ($0,98 \text{ mmol Cd}^{2+} g^{-1}$), $115,7 \text{ mg Cu}^{2+} g^{-1}$ ($1,82 \text{ mmol Cu}^{2+} g^{-1}$), $996,9 \text{ mg Hg}^{2+} g^{-1}$ ($4,97 \text{ mmol Hg}^{2+} g^{-1}$), $1,2 \text{ mg Mg}^{2+} g^{-1}$ ($0,05 \text{ mmol Mg}^{2+} g^{-1}$), $41,7 \text{ mg Ni}^{2+} g^{-1}$ ($0,71 \text{ mmol Ni}^{2+} g^{-1}$), $334,8 \text{ mg UO}_2^{2+} g^{-1}$ ($1,24 \text{ mmol UO}_2^{2+} g^{-1}$) et $77,8 \text{ mg Zn}^{2+} g^{-1}$ ($1,19 \text{ mmol Zn}^{2+} g^{-1}$).

2.5 Étude des paramètres d'adsorption

2.5.1 Effet du temps de contact

Des temps de contact sur les sciures de bois très variables (ex. $t = 5 \text{ min}$ à 10 jours) ont été cités dans les études d'adsorption des métaux présentées dans la littérature. Les rendements d'adsorption maximaux sont toutefois généralement atteints après un temps de contact assez court. Par exemple, AJMAL *et al.* (1998) lors de travaux effectués avec des sciures de *Mangifera indica* ont montré que le rendement maximal d'adsorption du cuivre est atteint en 1 h (mesures prises entre 0,25 et 3 h). Par la suite, ces chercheurs ont utilisé un temps de contact de 1,5 h pour étudier l'effet de divers autres paramètres.

D'autre part, VAISHYA et PRASAD (1991) ont également montré que l'adsorption maximale du cuivre sur des sciures de *Bassia latifolia* est atteinte après un temps de contact de 1 h (mesures prises entre 0,25 et 6 h). De même, SHUKLA et SAKHARDANDE (1990) utilisèrent un temps de contact de 2 h lors de leurs essais d'adsorption du Cu^{2+} sur des sciures de *Teca* et sur d'autres types de matières végétales.

Les travaux de BHARGAVA *et al.* (1987) sur l'adsorption du Cd^{2+} , Cr^{III} et Pb^{2+} ont montré qu'un temps de contact de 1 h est habituellement suffisant pour atteindre un rendement maximal d'adsorption sur les sciures de bois (mesures prises entre 5 min et 6 h). Pour leur part, CHATTERJEE *et al.* (1996) ont employé un court temps de contact de 0,5 h lors de leur étude sur l'adsorption du Ni^{2+} sur les sciures de *Pinus roxburghii* et de *Cedrus deodara*.

D'autres part, un temps de contact nettement plus long, soit de 24 h a été utilisé lors des travaux sur l'adsorption du Cr^{VI} sur les sciures de *Manga indica* de AJMAL *et al.* (1996). Un temps de contact de 24 h a aussi été utilisé par BRYANT *et al.* (1992) lors de leur étude portant sur l'adsorption du Cu^{2+} et du Cr^{VI} sur les sciures de *Abies magnifica*. Dans ce dernier cas, les résultats ont

toutefois démontré qu'après 4 h de temps de contact, les rendements maximaux d'adsorption du Cu^{2+} et du Cr^{VI} sont presque atteints.

Lors de leur étude sur l'adsorption de divers métaux sur des sciures de *Pinus desiflora* et *Fagas crenata*, MORITA *et al.* (1987) ont utilisé un temps de contact de 96 h pour la plupart de leurs expériences. En ce qui concerne le Hg^{2+} , les résultats présentés ont montré que plus de 70 % de ce métal est adsorbé dans la première heure de réaction.

2.5.2 Effet du pH

Le pH du milieu représente un paramètre agissant grandement sur la capacité de fixation des adsorbants naturels et notamment des sciures de bois. Cet effet important du pH rend d'ailleurs particulièrement difficile la comparaison de la performance des adsorbants proposés dans la littérature, puisque les conditions de pH employées sont très variées. Quoiqu'il en soit, l'effet du pH sur l'adsorption des métaux sur les sciures de bois a été étudié principalement pour le cuivre et le chrome hexavalent.

AJMAL *et al.* (1998) ont étudié la capacité d'adsorption du cuivre (concentration initiale de $170 \text{ mg Cu}^{2+} \text{ L}^{-1}$) par les sciures de manga ($10\,000 \text{ mg L}^{-1}$) dans des solutions ajustées à des pH variant entre 1 et 6. Les résultats obtenus après 1,5 h de temps de contact font état d'une augmentation du rendement d'adsorption avec la hausse du pH et ce, de 0 % à pH = 1 et 2 aux environs de 60 % à pH = 6. La baisse de la capacité de fixation du cuivre avec la diminution du pH a également été observée par BRYANT *et al.* (1992) dans le cas des sciures de sapin rouge ($60\,000 \text{ mg L}^{-1}$ de sciures de *Abies magnifica*) et à des pH se situant entre 3,0 et 5,5. Le même phénomène a été dénoté par VAISHYA et PRASAD (1991) pour l'adsorption du cuivre sur des sciures de *Bassia latifolia* dans une étude réalisée avec une gamme de pH variant de 2,0 à 10,0. Dans cette étude, le pH optimal pour l'adsorption du cuivre a été ciblé à pH = 7,3. La baisse de l'efficacité d'adsorption avec l'acidification du milieu s'explique par la compétition croissante des ions H^+ avec les cations métalliques pour les sites d'adsorption de l'adsorbant.

D'autre part, l'adsorption du chrome hexavalent suit un comportement différent. Les travaux de AJMAL *et al.* (1996) portant sur l'adsorption du Cr^{VI} ($C_i = 40 \text{ mg Cr}^{\text{VI}} \text{ L}^{-1}$) par les sciures de *Manga indica* ($20\,000 \text{ mg L}^{-1}$) traitées au phosphate (24 h avec $100 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_4$) ont montré une adsorption maximale de 100 %, après 24 h de temps de contact à pH ≤ 2 et ce, pour une gamme de pH s'étalant de 1,5 à 9,0. Cette hausse de la capacité de fixation du Cr^{VI} avec la baisse du pH a également été observée par BRYANT *et al.* (1992) dans le cas des sciures de *Abies magnifica* ($80\,000 \text{ mg L}^{-1}$ de sciures) testées à des pH se situant entre 4,0 et 8,0.

L'effet du pH sur l'adsorption de Mg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} et Ni^{2+} sur des sciures de *Pinus desiflora* et *Fagas crenata* traitées au polyéthylènimine et au dithiocarbamate a été examiné par MORITA *et al.* (1987). Ces recherches ont montré que l'adsorption du Cd, Ni et Zn est réduite avec la baisse du pH de la solution (pH entre 3 et 6), alors que l'adsorption du Cu et du Hg est indépendante du pH. Finalement, les tests d'adsorption du UO_2^{2+} effectués entre pH = 3 et 8 sur des sciures traitées uniquement au polyéthylènimine ont montré une adsorption maximale entre pH = 3 et 6,6, suivie d'une baisse très importante à des valeurs de pH plus élevés.

2.5.3 Effet de la température

Des courbes d'adsorption du Cu^{2+} sur les sciures de *Abies magnifica* en fonction du temps ont été établies pour différentes températures (15, 30, 45 et 60 °C) en présence d'une concentration initiale de 220 mg L⁻¹ et d'un pH constant égal à 5 (BRYANT *et al.*, 1992). Ces travaux ont montré que la vitesse d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température. Toutefois, à T = 60 °C le niveau d'adsorption diminue à un niveau inférieur à celui de 30 et 45 °C. Ce phénomène serait attribuable à la solubilisation à cette température de composés organiques à faibles poids moléculaires (ex. tannins) présents dans les sciures et étant impliqués dans l'adsorption des ions Cu^{2+} .

L'effet de la température sur l'adsorption du cuivre a également été étudié par AJMAL *et al.* (1998). Ces recherches qui ont été menées à pH = 6, ont montré une augmentation de la capacité d'adsorption (q_{max} , modèles de FREUNDLICH et LANGMUIR) du Cu^{2+} sur les sciures de *Manga indica* avec la hausse de la température (30, 40 et 50 °C). La hausse est toutefois principalement notée entre 30 et 40 °C, alors que les capacités obtenues à 50 °C sont pratiquement semblables à celles de 40 °C.

Les travaux effectués par BRYANT *et al.* (1992) sur l'adsorption du Cr^{VI} ($C_i = 200 \text{ mg Cr}^{\text{VI}} \text{ L}^{-1}$) sur les sciures de *Abies magnifica* à pH 4,0 ont montré également une hausse de la vitesse d'adsorption de ce métal avec la hausse de la température. Toutefois, contrairement au cas du Cu^{2+} aucune baisse de la cinétique d'adsorption du Cr^{VI} n'a été constatée à T = 60 °C. Ces chercheurs ont donc suggéré que les sites d'adsorption du Cr^{VI} pourraient ne pas être solubilisés à T = 60 °C, ou encore, que ceux-ci formeraient des complexes insolubles avec les sciures.

Les grandeurs thermodynamiques ΔG , ΔS et ΔH de l'adsorption du Cu^{2+} sur les sciures de *Mangifera indica* ont également été déterminées pour différentes températures (30, 40 et 50 °C) par AJMAL *et al.* (1998). Des valeurs de ΔH (30-50 °C) de -66,74 kJ mol⁻¹ et de +23,40 kJ mol⁻¹ ont été mesurées respectivement en utilisant les isothermes de FREUNDLICH et de LANGMUIR.

2.5.4 Effet de la concentration d'adsorbant

Évidemment, les rendements d'adsorption des métaux augmentent avec l'augmentation de la concentration de sciures de bois. Ce fait s'explique directement par l'augmentation du nombre de sites d'adsorption disponibles. Par exemple, AJMAL *et al.* (1998) ont montré que pour une concentration initiale de 17 mg L⁻¹ de Cu^{2+} à pH = 6, une hausse de la concentration de sciures de *Mangifera indica* (particules < 100 µm) de 2 000 à 12 000 mg L⁻¹ permet d'augmenter le rendement d'adsorption de 55 % à 81 %. Le rendement d'adsorption maximal est toutefois atteint à 10 000 mg L⁻¹ d'adsorbant.

La hausse des concentrations d'adsorbant, bien que bénéfique pour accroître les rendements d'adsorption réduit pour une concentration initiale donnée de métal, les quantités de métal adsorbé par unité de masse d'adsorbant utilisé. Des exemples de ce constat ont été fournis entre autres dans l'étude de VAISHYA et PRASAD (1991) portant sur l'adsorption de Cu^{2+} sur des sciures de *Bassia latifolia* (5 000 à 40 000 mg L⁻¹ de sciures), ainsi que dans l'étude de BHARGAVA *et al.* (1987) consacrée à l'évaluation de l'adsorption de Cd^{2+} , Cr^{III} et Pb^{2+} sur des sciures de bois (1 000 à 50 000 mg L⁻¹ de sciures).

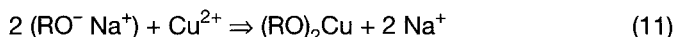
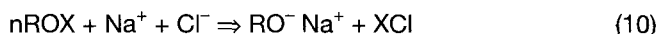
Les différences importantes en ce qui concerne les concentrations d'adsorbants utilisés dans les études répertoriées dans la littérature scientifique représentent également un obstacle majeur dans la comparaison des résultats d'adsorption des métaux. Par exemple, BRYANT *et al.* (1992) ont utilisé des concentrations respectives de 60 000 mg L⁻¹ et de 80 000 mg L⁻¹ de sciures de *Abies magnifica* lors de leur étude sur l'adsorption du Cu²⁺ et du Cr^{VI}. Pour leur part, AJMAL *et al.* (1996) ont employé une teneur en sciures de *Mangifera indica* de 20 000 mg L⁻¹ pour l'adsorption du Cr^{VI}, alors que CHATTERJEE *et al.* (1996) utilisèrent une concentration de 40 000 mg L⁻¹ de sciures de *Pinus roxburghii* et de *Cedrus deodara* pour l'adsorption de Ni²⁺. Une teneur de 20 000 mg L⁻¹ de sciures de *Teca* a été employé par SHUKLA et SAKHARDANDE (1990) pendant leurs essais d'adsorption du Cu²⁺.

2.5.5 Effet de la taille des particules

Les travaux de AJMAL *et al.* (1998) ont également permis de vérifier l'effet de la granulométrie des sciures de bois sur la capacité de fixation des métaux. Ainsi, en faisant varier la taille des particules de sciures de *Mangifera indica* (10 000 mg L⁻¹) de < 100 µm à < 500 µm, le pourcentage d'adsorption du Cu²⁺ (C_i = 17 mg Cu²⁺ L⁻¹) passe de 81 à 41 % lors de tests menés à pH = 6. Cette diminution du rendement d'adsorption s'explique par la réduction de la surface spécifique disponible pour l'adsorption. L'utilisation de particules de très petites dimensions est donc à conseiller du point de vue de l'efficacité d'adsorption des métaux. Toutefois, les particules de fines tailles peuvent occasionner des problèmes de colmatage dans les systèmes de percolation, ou encore, peuvent être difficiles à récupérer (séparation solide/liquide) et à réutiliser dans des systèmes où les sciures sont agitées directement dans l'effluent à traiter.

2.5.6 Effet de la salinité du milieu

L'effet de la salinité du milieu sur l'adsorption du Cu²⁺ par les sciures de *Mangifera indica* a été étudié par AJMAL *et al.* (1998) en présence de 5 000 à 240 000 mg NaCl L⁻¹ d'une solution de 17 mg L⁻¹ de Cu²⁺ à pH = 6 et avec 12 500 mg L⁻¹ de sciures inférieures à 100 µm. Le pourcentage d'adsorption est alors passé de 81 % à 10 % pour des concentrations croissantes de NaCl jusqu'à 100 000 mg L⁻¹, puis il est remonté de nouveau de 10 à 85 % pour des concentrations croissantes de NaCl entre 100 000 et 200 000 mg L⁻¹. Au début, le NaCl entre en compétition avec le Cu²⁺ pour les sites d'adsorption, puis il agit comme un régénérateur *in-situ* des sciures selon le mécanisme probable suivant :



où « R » est la matrice des sciures de bois. Les milieux fortement salins, tel que l'eau de mer, favoriseraient donc l'adsorption des ions Cu²⁺ sur les sciures de bois.

2.5.7 Effet du type de contre-anions

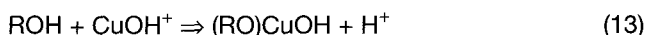
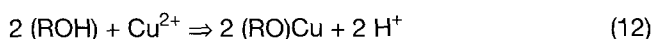
Les travaux effectués par SHUKLA et SAKHARDANDE (1990) sur l'adsorption du cuivre ont montré que le type de contre-anions (chlorure, sulfate, acétate,

nitrate) présents dans l'effluent à traiter affecte très peu la capacité d'adsorption des végétaux. ULMANU *et al.* (1996) en viennent aux mêmes conclusions en ce qui concerne les sciures de bois.

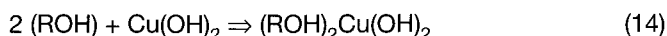
2.6 Mécanismes d'adsorption

Selon la spéciation des métaux, les espèces sont adsorbées à la surface des sciures par un mécanisme d'échange d'ions ou par formation de lien hydrogène. Par exemple, AJMAL *et al.* (1998) ont proposé les mécanismes suivants lors de l'adsorption du cuivre sur des sciures à pH = 6 et en présence d'une concentration initiale de 170 mg Cu²⁺ L⁻¹ :

Échange d'ions



Lien hydrogène



Dans le cas d'études effectuées en mode cuvé, lorsque l'agitation est rapide, la capacité d'adsorption est contrôlée par la vitesse de transport de l'adsorbat (métaux) des sites extérieurs vers les sites intérieurs des particules d'adsorbants (BHARGAVA *et al.* 1987 ; VAISHYA et PRASAD 1991).

Les sciures de bois contiennent en outre de la lignine, de la cellulose, des tannins et des protéines. Young *et al.* (1979) ont suggéré que les tannins serviraient de sites d'adsorption primaires des cations divalents sur le bois. Dans le cas de sciures ayant été traitées avec des phosphates (Ajmal *et al.*, 1996), les groupements polaires fonctionnels de la lignine impliqués dans la fixation de groupements phosphates sont des aldéhydes, des cétones, des alcools, des acides et des hydroxydes phénoliques (COUILLARD, 1992).

3 – ÉCORCES DE BOIS

En 1996, la production mondiale de bois a été estimée à 3 350 millions de mètres cubes alors que la production annuelle mondiale d'écorce de bois représente 12 % de la production mondiale de bois ce qui constitue environ 413 millions de mètres cubes (FAO, 1998). Relativement peu d'écorces sont valorisées ce qui fait de ce matériau un substrat disponible et peu coûteux. L'utilisation d'écorces de bois tel que les écorces de pin, de chêne ou d'épinette pour enlever des métaux en solution a été rapportée par plusieurs chercheurs (GABALLAH *et al.* 1997), (KUMAR et DARA, 1980a), (RANDALL et HAUTELA, 1975), (AL-ASHEH et DUVNJAK, 1998) et (FUJII *et al.*, 1988). Les recherches ont porté entre autres sur les espèces suivantes : *Acacia arbica* (KUMAR et DARA, 1980a), *Sequoia sempervirens* (RANDALL *et al.*, 1974b), *Pinus palustris* (HENDERSON *et al.*, 1977). Les écorces naturelles ou traitées chimiquement de différentes espèces d'arbre ont été étudiées pour l'enlèvement des métaux

suivants : Cd, Ni, Cu, Pb, Zn, U, Cr et Hg. Le *tableau 3* présente les études répertoriées portant sur l'adsorption des métaux par des écorces de bois de diverses espèces ainsi que les principaux paramètres étudiés lors de ces recherches.

Tableau 3 Études portant sur l'adsorption des métaux sur des écorces de bois.

Table 3 Studies on metal adsorption on wood barks.

Références	Types d'écorces	Métaux	Paramètres étudiés
AL-ASHEH <i>et al.</i> (1998)	Pin	Cu^{2+}	Rôle des groupements fonctionnels et des radicaux libres, mécanismes, composition de l'écorce
AL-ASHEH et DUVNJAK (1998)	Pin	Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+}	Équilibre binaire, modèles de Langmuir et Freundlich, mécanismes
AL-ASHEH et DUVNJAK (1999)	Pin	Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+}	pH, combinaison d'écorce et de charbon activé, système simple, binaire, tertiaire et quaternaire, mécanisme
AOYAMA <i>et al.</i> (1993)	<i>Salicaceae</i> spp. <i>Juglandaceae</i> spp. <i>Betulaceae</i> spp. <i>Fagaceae</i> spp. <i>Ulmaceae</i> spp. <i>Moraceae</i> spp. <i>Magnoliaceae</i> spp. <i>Rosaceae</i> spp. <i>Rutaceae</i> spp. <i>Aceraceae</i> spp. <i>Tiliaceae</i> spp. <i>Araliaceae</i> spp. <i>Cornaceae</i> spp. <i>Oleaceae</i> spp.	Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+}	Comparaison de la capacité d'adsorption des écorces de 45 espèces d'arbres de bois dur, effet du pH, essais en colonne
FUJII <i>et al.</i> (1988)	Cèdre japonais Pin rouge japonais Mélèze japonais Mélèze sibérien	Cu^{2+} , U	Traitement à l'acide nitrique et au formaldéhyde, taux d'adsorption, effet de la température et taille de l'adsorption, élution
GABALLAH <i>et al.</i> (1997)	<i>Quercus pedunculata</i> <i>Pinus sylvestris</i> <i>Fagus sylvatica</i> <i>Picea abies</i>	Cu^{2+}	pH, effet du traitement, cinétique, concentration initiale, effet des anions et cations, élution, incinération des écorces
GABALLAH et KILBERTUS (1995)	<i>Pinus sylvestris</i>	AsO_4^{3-} , Hg^{2+} , Zn^{2+}	Traitement des écorces, concentration initiale, compétition par les cations, essai à l'échelle pilote
KHANGAN <i>et al.</i> (1992)	<i>Terminalia bellirica</i>	Zn^{2+}	pH, temps de contact, température, anions, quantité de substrat, concentration

Tableau 3 (suite) Études portant sur l'adsorption des métaux sur des écorces de bois.**Table 3 (continued)** Studies on metal adsorption on wood barks.

Références	Types d'écorces	Métaux	Paramètres étudiés
KUMAR et DARA (1980a)	<i>Acacia arbica</i> <i>Pterocarpus marsupium</i> <i>Terminalia tomentosa</i> <i>Tectona grandis</i>	Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}	Traitement au formaldéhyde, essai en colonne, pH, effet du contre-anion
KUMAR et DARA (1982)	<i>Acacia</i> Laurier Teck	Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{VI}	Essai en colonne, compétition entre cations
RANDALL (1977)	<i>Alnus rubra</i> <i>Fraxinus americana</i> <i>Tilia americana</i> <i>Prunus serotina</i> <i>Ulmus americana</i> <i>Abies grandis</i> <i>Abies procera</i> <i>Abies amabilis</i> <i>Tsuga canadensis</i> <i>Tsuga heterophylla</i> <i>Acer rubrum</i> <i>Quercus falcata</i> <i>Pinus contorta</i> <i>Thuja plicata</i> <i>Sequoi sempervirens</i> <i>Picea sitchensis</i> <i>Liquidambar styraciflua</i>	Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+}	Étude de plusieurs écorces de différentes origines
RANDALL et al. (1974a)	Chêne rouge Sapin	Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{III} , Ag^{+}	Mécanisme, régénération, traitement d'effluent
RANDALL et al. (1974b)	Sapin-ciguë Chêne rouge Séquoia	Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}	Essai en colonne, compétition des cations, essai sur un effluent minier
RANDALL et al. (1976)	Chêne rouge Sapin	Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}	Traitement au formaldéhyde
RANDALL et HAUTALA (1975)	Séquoia	Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}	Expérience en colonne, échange d'ions, essai à l'échelle industrielle
SEKI et al. (1997)	<i>Taxus cuspidata</i> <i>Abies sachalinensis</i> <i>Picea jezoensis</i> <i>Picea glehnii</i> <i>Picea abies</i> <i>Larix leptolepis</i> <i>Larix gmelinii</i> <i>Pinus densiflora</i> <i>Pinus thunbergii</i> <i>Pinus strobus</i> <i>Sciadopitys verticillata</i> <i>Cryptomeria japonica</i>	Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Ag^{+} , Co^{2+} , Mn^{2+}	Étude de plusieurs écorces de différentes origines

Tableau 3 (suite) Études portant sur l'adsorption des métaux sur des écorces de bois.**Table 3 (continued)** Studies on metal adsorption on wood barks.

Références	Types d'écorces	Métaux	Paramètres étudiés
SEKI <i>et al.</i> (1997)	<i>Thujopsis dolabrata</i> <i>Chamaecyparis obtusa</i> <i>Chamaecyparis pisifera</i>		
SHUKLA et PANDEY (1990)	<i>Terminalia tomentosa</i>	Pb ²⁺ , Hg ²⁺ , Cr ₂ O ₇ ²⁻ et colorant	Traitement à l'acide sulfurique
SINGH <i>et al.</i> (1994)	<i>Acacia arabica</i>	Cr ^{VI}	Traitement au formaldéhyde, isotherme de Langmuir, pH, temps d'équilibre, effet de la température, études en colonnes
VASQUEZ <i>et al.</i> (1994)	<i>Pinus pinaster</i>	Zn ²⁺ , Cu ²⁺ , Pb ²⁺	Pré-traitement au formaldéhyde, pH, temps de contact, concentration initiale

3.1 Préparation physique des écorces

De façon générale, les écorces sont lavées pour enlever les matières solubles. Ensuite, l'adsorbant est séché (25-50 °C) et tamisé. Des écorces broyées dans un intervalle de 0,07 à 0,71 mm ont été utilisées par exemple dans l'étude de AL-ASHEH et DUVNJAK (1998). Dans son étude portant sur l'adsorption des métaux par 14 espèces d'écorces de conifères, SEKI *et al.*, (1997) ont utilisé des écorces broyées à moins de 1 mm, lesquelles ont été lavées à l'eau et séchées à 45 °C.

3.2 Traitement chimique des écorces

L'utilisation d'écorces de bois pour traiter les eaux usées libère des composés phénoliques dans l'eau. Pour remédier à ce problème, les écorces peuvent être utilisées après contact avec du formaldéhyde dans des conditions acides, soit une part de volume de solution de formaldéhyde 39 % et 20 parts de volume de 0,2 N H₂SO₄ (RANDALL *et al.*, 1974a ; KUMAR et DARA, 1980a). D'après RANDALL *et al.* (1976), le rôle principal du formaldéhyde lors de la réaction avec l'écorce serait l'immobilisation des polymères phénoliques dans l'écorce. VASQUEZ *et al.* (1994) mentionnent dans une étude que l'adsorption augmente lorsque le ratio écorce/formaldéhyde augmente, alors que RANDALL *et al.* (1976) affirment que le traitement au formaldéhyde ne diminue pas la capacité des écorces pour enlever les métaux de la solution.

L'application d'un traitement chimique permet d'augmenter considérablement l'adsorption des métaux. Par exemple, un traitement à l'acide nitrique et au formaldéhyde augmente la capacité d'adsorption du Cu²⁺ jusqu'à quatre fois comparativement aux écorces non traitées. (FUJII *et al.*, 1998). Un traitement des écorces par HCl à 70 °C pendant 2 heures conduit à la dépolymérisation.

sation des composants de l'écorce. Suite à ce traitement, l'écorce n'introduit pas de coloration dans la solution et n'augmente pas la DBO. Les travaux de GABALLAH *et al.* (1997) ont indiqué que le contenu en polymère extrait de l'écorce diminue de 48 % à 9 %, alors que la quantité de lignine augmente de 21,9 % à 34,1 %.

3.3 Comparaison des capacités d'adsorption

Une étude réalisée par RANDALL (1977) sur 19 espèces d'arbre présentes en Amériques du Nord révèlent que les écorces les plus prometteuses pour enlever les métaux toxiques sont *Alnus rubra*, *Prunus serotina*, *Acer rubrum*, *Acer saccharum*, *Pinus contorta*, *Sequoia sempervirens*, *Abies amabilis*, *Picea Sit-chensis*. Les tests d'adsorption réalisés avec chacune des 19 espèces d'arbres (10 g écorces L⁻¹) et en utilisant une solution de 56,0 mg Cd L⁻¹ (0,498 mmol Cd(NO₃)₂ L⁻¹) ont montré des capacités d'adsorption se situant entre 2,70 et 5,30 mg Cd²⁺ g⁻¹ d'écorces (0,024 à 0,047 mmol g⁻¹). Pour ce qui est des tests effectués avec une solution de 31,5 mg Cu L⁻¹ (0,495 mmol CuCl₂ L⁻¹), les capacités obtenues ont varié entre 1,35 et 2,83 mg Cu²⁺ g⁻¹ d'écorces (0,021 à 0,045 mmol g⁻¹). De même, les essais d'adsorption menés en présence d'une solution de 85,0 mg Pb²⁺ L⁻¹ (0,410 mmol Pb(NO₃)₂ L⁻¹) ont montré des capacités de situant entre 7,10 et 8,40 mg Pb²⁺ g⁻¹ d'écorces (0,034 à 0,041 mmol g⁻¹), alors que les tests conduits avec une solution de 55,0 mg Ni²⁺ L⁻¹ (0,937 mmol Ni(NO₃)₂ L⁻¹) ont donné des capacités comprises entre 0,70 et 3,75 mg Ni²⁺ g⁻¹ d'écorces (0,012 à 0,064 mmol g⁻¹). Finalement, les essais effectués avec une solution de 31,9 mg Zn²⁺ L⁻¹ (0,488 mmol Zn(NO₃)₂ L⁻¹) ont montré des capacités comprises entre 1,10 et 2,80 mg Zn²⁺ g⁻¹ d'écorces (0,017 à 0,043 mmol g⁻¹).

Pour leur part, GABALLAH *et al.* (1994) ont obtenu une capacité d'adsorption de 47 mg Cd²⁺ g⁻¹ d'écorces (0,418 mmol g⁻¹) préalablement traitées chimiquement de *Pinus sylvestris*. Cette expérience a toutefois été menée en présence d'une concentration initiale élevée de cadmium, soit 1 070 mg L⁻¹ et avec une teneur de 10 g écorces L⁻¹.

Des essais en colonne sont régulièrement effectués pour enlever les métaux. Un tel procédé en continu est davantage applicable en milieu industriel et est plus économique qu'un procédé en discontinu. L'étude de l'utilisation des écorces de sapin conditionnées comme indiquée précédemment a été menée en remplissant une colonne de verre de 45 cm de long par 2 cm largeur (diamètre interne) avec 30,5 g de poudre d'écorce. Une solution de 48 mg Cu²⁺ L⁻¹ a été passée dans la colonne à un débit de 2,5 volume vide de lit par heure. Après passage à travers la colonne, la concentration en Cu²⁺ est passée à 8,5 mg L⁻¹ à un pH constant de 3,8. La distribution de la concentration de Cu²⁺ en fonction de la longueur de la colonne d'adsorbant est décroissante. La régénération de l'adsorbant a été obtenue avec d'excellents résultats par une solution 100 mmol (HCl ou HNO₃) L⁻¹ (RANDALL et HAUTALA, 1975). Des travaux en colonne pour l'adsorption du cadmium par les écorces de *Picea jezoensis* ont également été menés par SEKI *et al.* (1997).

3.4 Étude des paramètres d'adsorption

3.4.1 Effet du temps de contact

Les essais d'adsorption sur les écorces sont effectués généralement à température ambiante en fioles d'Erlenmeyer, mais aussi en colonne. Lors des essais en fioles agitées, 2 g d'adsorbant sont généralement utilisés pour 100 mL d'une solution ayant une concentration en métaux variant de 10 à quelques centaines de mg L^{-1} . Le mélange est agité pendant une période de 0,5 à 24 h (AL-ASHEH et DUVNJAK 1998 ; GABALLAH *et al.*, 1997). Pour assurer l'équilibre, le mélange est généralement agité pendant 24 h, mais parfois le temps d'équilibre peut être atteint en quelques minutes tel que dans les travaux de RANDALL *et al.* (1974b).

3.4.2 Effet du pH

Afin d'éviter la précipitation des métaux en solution, le pH doit être ajusté à une valeur inférieure au seuil de précipitation. Différentes études ont démontré que l'enlèvement du cuivre dépend non seulement du pH, mais aussi des espèces d'écorces puisque le tannin, l'un des constituants de l'écorce, agit comme un acide faible dans le processus d'échange d'ions. Il y a alors deux ions hydrogènes échangés dans la solution pour chaque ions métalliques divalents liés au solide (RANDALL *et al.*, 1974a ; GABALLAH *et al.*, 1997). Dans ce cas, le pH optimum d'adsorption se situe entre 4 et 7. À un pH supérieur à 4, le pin est plus efficace, suivi du chêne, de l'épinette et de l'hêtre pour enlever le cuivre. La cinétique d'absorption est également influencée par le pH. Par exemple, après 1 h à pH = 5, davantage de métaux sont enlevés qu'à pH = 3 (GABALLAH *et al.*, 1997). Un effet inverse a toutefois été démontré pour les métaux formant un complexe anionique (Cr, Se, Pt, Au). Ces métaux sont souvent adsorbés à des pH très faibles (1 à 2). Par exemple, SINGH *et al.* (1994) ont observé que l'adsorption du Cr^{VI} (K_2CrO_4) diminue en augmentant le pH (9,25 mg g^{-1} à pH = 2 à 2,5 mg g^{-1} à pH = 6,8).

3.4.3 Effet de la température

SINGH *et al.* (1994) ont étudié l'effet de la température à partir de l'équation de Lagergren's :

$$\ln(q_c - q) = \ln q_c - kt / 2,303 \quad (15)$$

où « q_c » et « q » sont respectivement la quantité de métal adsorbé (mg/g) à l'équilibre et au temps « t » (min). « k » (min^{-1}) est une constante pour le taux d'adsorption pour le métal étudié. Pour leur étude, ces chercheurs ont mis en contact une solution de 50 $\text{mg Cr}^{\text{VI}} \text{L}^{-1}$ à pH = 2 avec des écorces de *Acacia arabica*. Leurs résultats montrent que l'équilibre est atteint plus rapidement à de hautes températures et la capacité d'adsorption augmente de 9,25 à 12 mg g^{-1} en augmentant la température de 20 à 70 °C. KHANGAN *et al.* (1992) ont quant à eux obtenu des résultats différents pour Zn^{2+} . L'adsorption de Zn^{2+} par l'écorce *Terminalia bellirica* diminue légèrement en augmentant la température. Le pourcentage d'adsorption à 30°, 50° et 90 °C est respectivement de 72 %, 71 % et 69 %. Selon la littérature, il semble que la capacité d'adsorption augmente avec la hausse de température pour un certain intervalle, puis diminue par la suite. Une augmentation de la capacité d'adsorption avec la température

peut être expliquée par une désolvatation des espèces métalliques et un accroissement du taux de diffusion particulaire, alors que la diminution est attribuable à une destruction des sites d'adsorption.

3.4.4 Effet de la concentration d'adsorbant

La concentration d'adsorbant influence également la capacité d'adsorption. À partir d'une concentration initiale de Cu^{2+} de $36,5 \text{ mg L}^{-1}$ et en utilisant $4\,500 \text{ mg L}^{-1}$ d'écorces de pin, AL-ASHEH et DUVNJAK (1999) ont diminué la concentration initiale d'un peu plus de 50 %, soit à $16,4 \text{ mg L}^{-1}$, alors qu'en utilisant $15\,000 \text{ mg L}^{-1}$ d'écorces, la concentration résiduelle de cuivre est passée à $2,5 \text{ mg L}^{-1}$.

3.4.5 Effet de la taille des particules

Tel que discuté dans le cas des sciures de bois, il appert qu'une diminution de la taille des particules augmente la surface spécifique et permet une meilleure capacité d'adsorption.

3.4.6 Effet du type d'ions et de contre ions

Dans une solution contenant un seul métal, les isothermes d'adsorption (concentration $9,2 \text{ mg L}^{-1}$ et pH initial de 4) nous indiquent que la sélectivité de l'écorce de pin va dans l'ordre suivant : $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. Dans le cas d'un mélange de métaux, la préférence d'un métal influence, compétitionne ou exclut la récupération d'un autre métal dans la solution (AL-ASHEH et DUVNJAK, 1998). Différentes écorces ont été trouvées plus efficaces pour différents métaux dans un milieu anionique particulier. Par exemple, si on utilise les sels de nitrate et d'acétate de zinc, le pourcentage de zinc enlevé dans la solution par les écorces (*Sequoia sempervirens*) est respectivement de 73 et 94 % (RANDALL, 1977).

3.5 Mécanismes d'adsorption

AL-ASHEH *et al.* (1998) ont étudié la participation des constituants majeurs (lignine, carbohydrates et protéines dans les processus d'adsorption, ainsi que l'implication des groupements fonctionnels amines et carboxyles. Le mécanisme proposé passe par un échange d'ions. Par exemple, avec des écorces de sapin l'adsorption de Cu^{2+} est accompagnée du relargage dans la solution de cations Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ et H^+ . Les métaux lourds s'adsorbent en formant des liaisons ioniques dans le cas d'échange avec les cations alcalins et alcalino-terreux et covalentes pour le proton. Il a été démontré que l'enlèvement du cation Cu^{2+} libère environ $2\text{H}_3\text{O}^+$ dans la solution (GABALLAH *et al.*, 1997). Ce phénomène suggère que l'échange cationique est le mécanisme prévalent, ce qui est en accord avec les travaux précédents (RANDALL *et al.*, 1974a ; HENDERSON *et al.*, 1977 ; GABALLAH *et al.*, 1994).

La microscopie électronique secondaire (SEM) a été appliquée pour l'analyse des écorces avant et après adsorption pour localiser les sites actifs d'adsorption de l'absorbant. Les rayons-X (EDX) ont été employés pour confirmer l'identité du métal dans différentes parties de la cellule. Les micrographies ont montré que les cellules des écorces après adsorption étaient plus denses que les cellules avant adsorption, et l'EDX a montré que les membranes étaient

plus riches que le cytoplasme en Cu^{2+} , et que le pic correspondant au Ca^{2+} diminue dans la membrane après adsorption. Preuve que l'adsorption a lieu sur la membrane par échange de Ca^{2+} par Cu^{2+} . La résonance de spin électronique a été utilisée pour l'examen de la participation des radicaux libres dans l'adsorption des cations Cu^{2+} par les écorces. Une relation entre le pourcentage des radicaux libres et le taux de cuivre adsorbé par les écorces a montré que la quantité de radicaux libres décroît de 100 à 30 % au fur et à mesure que le taux de cuivre adsorbé augmente de 0 à $0,13 \text{ mmol g}^{-1}$. Ce qui témoigne que les radicaux libres des écorces du départ participent à la coordination des cations (AL-ASHEH et DUVNJAK, 1998).

4 – PERSPECTIVES FUTURES

Les métaux lourds sont introduits dans l'environnement d'une part par les activités humaines et d'autre part naturellement par des activités géologiques et biologiques. Les activités humaines ont un grand impact sur l'environnement, c'est pourquoi depuis plusieurs années les gouvernements imposent aux industries des normes strictes à respecter. L'élimination des métaux des effluents industriels peut être effectuée par diverses techniques. L'adsorption a été largement étudiée principalement en utilisant du charbon activé. Plus récemment, diverses biomasses, telles que la sciure et les écorces de bois, ont aussi été étudiées. Toutefois, actuellement, très peu d'industries ont recours à des biomasses pour l'élimination des métaux dans leurs rejets. Pour intéresser les industries à utiliser de tels procédés, les recherches doivent s'orienter vers la mise au point de procédés économiquement viables et compétitifs par rapport aux techniques conventionnelles. À cet effet, les déchets forestiers, lesquels sont produits en grande quantité dans plusieurs pays, constituent une ressource facilement disponible et peu coûteuse. De plus, tel que présenté dans cette revue, la sciure et les écorces de bois possèdent de bonnes capacités d'adsorption des métaux. Les prochains travaux de recherche dans ce domaine devraient être axés sur le développement de nouveaux traitements chimiques efficaces et peu coûteux à appliquer sur les déchets forestiers pour ainsi en augmenter leur capacité d'adsorption. Il serait aussi souhaitable de tenter de développer des procédés d'adsorption ne nécessitant pas, au préalable, un ajustement du pH des effluents industriels, afin de réduire les coûts de produits chimiques. Les capacités adsorbantes des végétaux peuvent aussi être mises à profit dans le cadre du développement de techniques de décontamination de sites ou de rejets industriels ou urbains pollués par des métaux potentiellement toxiques. Finalement, l'élaboration de techniques utilisant des biomasses végétales est une voie économiquement intéressante et permet ainsi de valoriser des matériaux considérés très souvent comme un déchet.

5 – CONCLUSION

Cette revue de la littérature sur l'adsorption des métaux par les écorces et la sciure de bois met en évidence la capacité de ces matériaux peu coûteux pour l'enlèvement des métaux potentiellement toxiques des effluents. La possibilité d'adsorber des contaminants métalliques a été démontrée dans la littérature pour les résidus de nombreuses espèces de bois. De plus, diverses recherches ont montré que la capacité naturelle de fixation des métaux peut être augmentée significativement par certains traitements chimiques. De même, l'influence des principaux paramètres agissant sur l'adsorption des métaux a été examinée par différents chercheurs. Finalement, la compréhension des phénomènes qui contrôlent le processus d'adsorption permet maintenant de mieux orienter les recherches pour la mise au point de procédés efficaces et économiques de récupération des métaux toxiques à l'aide de déchets forestiers.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AJMAL M., KHAN A.H., AHMAD S., AHMAD A., 1998. Role of sawdust in the removal of copper (II) from industrial wastes. *Wat. Res.*, 32, 3085-3091.
- AJMAL M., RAO R.A.K., SIDDIQUI B.A., 1996. Studies on removal et recovery of Cr(VI) from electroplating wastes. *Wat. Res.*, 30, 1478-1482.
- AL-ASHEH S., DUVNJAK Z., 1999. Sorption of heavy metals from synthetic metal solutions and industrial wastewater using plant materials. *Wat. Qual. Res. J. Can.*, 34, 481-503.
- AL-ASHEH S., DUVNJAK Z., 1998. Binary metal sorption by pine bark: Study of equilibria and mechanisms. *Sep. Sci. Technol.*, 33, 1303-1329.
- AL-ASHEH S., DUVNJAK Z., 1996. Biosorption of chromium by canola meal. *Wat. Qual. Res. J. Can.*, 31, 319-328.
- AL-ASHEH S., LAMARCHE G., DUVNJAK Z., 1998. Investigation of copper sorption using plant materials. *Wat. Qual. Res. J. Can.*, 33, 167-183.
- AVAL G.M., 1991. Removal of lead and copper ions from wastewater by sawdust. *Iran J. Chem. & Chem. Eng.*, 10, 21-23.
- AOYAMA M., SEKI K., HONMA S., KASAI A., 1993. Adsorption of heavy metal ions by hardwood barks. *Cellulose Chem. Technol.*, 27, 39-46.
- BAILEY S.E., OLIN T.J., BRICKA R.M., ADRIAN D.D. 1999. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Wat. Res.*, 33, 2469-2479.
- BHARGAVA D.S., GUPTA M.S., VARSHNEY B.S., 1987. Use of sawdust for the adsorption of heavy metals. *Asian Environ.*, 9, 29-37.
- BLAIS J.F., DUFRESNE S., MERCIER G., 1999. État du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels. *Rev. Sci. Eau*, 12(4), 689-713.
- BOSINCO S., ROUSSY J., GUIBAL E., LECLOIREC P., 1996. Interaction mechanisms between hexavalent chromium and corn cob. *Environ. Technol.*, 17, 55-62.
- BROOKS C.S., 1991., Metal recovery from industrial wastes. Lewis Publishers Inc., Chelsea, Michigan, 267 pages.
- BRYANT P.S., PETERSEN J.N., LEE J.M., BROUNS T.M., 1992. Sorption of heavy metals by untreated red fir sawdust. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 34/35, 777-788.
- CHAN W.H., LAM-LEUNG S.Y., CHENG K.W., YIP Y.C., 1992. Synthesis and cha-

- racterization of iminodiacetic acid-cellulose sorbent and its analytical and environmental applications in metal ion extraction. *Anal. Lett.*, 25, 305-320.
- CHATTERJEE S., ASTHANA R.K., TRIPATHI A.K., SINGH S.P., 1996. Metal removal by selected sorbents. *Proc. Biochem.*, 31, 457-462.
- CHO N.S., AOYAMA M., SEKI K., HAYASHI N., DOI S., 1999. Adsorption by coniferous leaves of chromium ions from effluent. *J. Wood Sci.*, 45, 266-270.
- COUILLARD D., 1992. Appropriate waste water management technologies using peat. *J. Environ. Syst.*, 21, 1-19.
- COUILLARD D., 1994. Review The use of peat in wastewater treatment. *Wat. Res.*, 28, 1261-1274.
- COUPAL B., LALANCETTE J.M., 1976. The treatment of waste waters with peat moss. *Wat. Res.*, 10, 1071-1076.
- DRONNET V.M., RENARD C.M.G.C., AXELOS M.A.V., THIBAUT J.F., 1997. Binding of divalent metal cations by sugar-beet pulp. *Carbohydrate Polymer*, 34, 73-82.
- ESPINOLA A., ADAMIAN R., GOMES L.M.B., 1998. Coconut shell in removal of cadmium ions from industrial effluents. *IN: "EPD Congress 1998"*. The Minerals, Metals & Materials Society, MISHRA B. [ed.], pp. 39-46.
- FAO (FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS), 1998. Annuaire des produits forestiers, 1992-1996. Collection FAO forêts, 31, Rome.
- FUJII M., SHIOYA S.I., ITO A., 1988. Chemically modified coniferous wood barks as scavengers of uranium from sea water. *Holzforsch.*, 42, 295-298.
- GABALLAH I., GOY D., ALLAIN E., KILBERTUS G., THAURONT J., 1997. Recovery of copper through decontamination of synthetic solutions using modified barks. *Metall. Trans.*, B28, 13-23.
- GABALLAH I., GOY D., ALLAIN E., KILBERTUS G., THAURONT J., 1994. A new process for the decontamination of industrial effluent containing cadmium cations. *EDP Congress 1994*. 43-52.
- GABALLAH I., KILBERTUS G., 1995. Elimination of As, Hg, and Zn from synthetic solutions and industrial effluents using modified bark. *IN: "Separation Processes"*. MISRA M. [ed.], pp. 15-26.
- GHARAIBEH S.H., ABU-EL-SHA'R W., AL-KOFAHI M.M., 1998. Removal of selected heavy metals from aqueous solutions using processed solid residue of olive mill products. *Wat. Res.*, 32, 498-502.
- GUPTA V.K., MOHAN D., SHARMA S., 1998. Removal of lead from wastewater using bagasse fly ash - A sugar industry waste material. *Sep. Sci. Technol.*, 33, 1331-1343.
- GUTHRIE J.D., 1952. Ion exchange cottons. *Ind. Eng. Chem.*, 44, 2187-2189.
- HAYES P.C., 1985. Process selection in extractive metallurgy. Hayes Publishing Co., Brisbane, Australie.
- HENDERSON R.W. ANDREWS D.S. LIGHTSEY G.R., POONAWALA N.A., 1977. Reduction of mercury, copper, nickel, cadmium, and zinc levels in solution by competitive adsorption onto peanut hulls, and raw and aged bark. *Bull. Envir. Contam. Toxic.*, 17, 355-359.
- HO Y.S., MCKAY G., 1999. The sorption of lead(II) ions on peat. *Wat. Res.*, 33, 578-584.
- HO Y.S., MCKAY G., 2000. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto *Sphagnum* moss peat. *Wat. Res.*, 34, 735-742.
- HOLAN Z.R., VOLESKY B., 1995. Accumulation of cadmium, lead, and nickel by fungal and wood biosorbents. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 53, 133-146.
- KHALID N., AHMAD S., KIANI S.N., AHMED J., 1999. Removal of mercury from aqueous solutions by adsorption to rice husks. *Sep. Sci. Technol.*, 34, 3139-3153.
- KHANGAN V.W., BANKER D.B., DARA S.S., 1992. Effectiveness of Terminalia Bellirica bark for scavenging zinc ions. *Chem. Environ. Res.*, 1, 87-94.
- KUMAR P., DARA S.S., 1980a. Modified barks for scavenging toxic heavy metal ions. *Indian J. Environ. Health.*, 22, 196-202.
- KUMAR P., DARA S.S., 1980b. Removal of toxic heavy metal ions from wastewaters using modified agricultural waste materials. *Prog. Wat. Technol.*, 13, 353-361.

- KUMAR P., DARA S.S., 1982. Utilisation of agricultural wastes for decontaminating industrial/domestic wastewaters from toxic metals. *Agr. Wastes*, 4, 213-223.
- LARSEN V.J., SCHIERUP H.H., 1981. The use of straw for removal of heavy metals from waste water. *J. Environ. Qual.*, 10, 188-193.
- MARSHALL W.E., CHAMPAGNE E.T., 1995. Agricultural byproducts as adsorbents for metal ions in laboratory prepared solutions and in manufacturing wastewater. *J. Environ. Sci. Health*, A30, 241-261.
- MARSHALL W.E., CHAMPAGNE E.T., EVANS W.J., 1993. Use of rice milling byproducts (hulls & bran) to remove metal ions from aqueous solution. *J. Environ. Sci. Health*, A28, 1977-1992.
- MORITA M., HIGUCHI M., SAKATA I., 1987. Binding of heavy metal ions by chemically modified woods. *J. Appl. Polymer Sci.*, 34, 1013-1023.
- ORHAN Y., BÜYÜKGÜNGÖR H., 1993. The removal of heavy metals by using agricultural wastes. *Wat. Sci. Technol.*, 28, 247-255.
- QUEK S.Y., AL-DURI B., WASE D.A.J., FORSTER C.F., 1998. Coir as a biosorbent of copper and lead. *Trans Inst. Chem. Eng.*, 76B, 50-54.
- RANDALL J.M., 1977. Variations in effectiveness of barks as scavengers for heavy metal ions. *Forest Prod. J.*, 27, 51-56.
- RANDALL J.M., BERMAN R.L., GARRET V., WAISS A.C., 1974a. Use of bark to remove heavy metal ions. *Forest Prod. J.*, 24, 80-84.
- RANDALL J.M., HAUTALA E., WAISS A.C., 1974b. Removal and recycling of heavy metal ions from mining and industrial waste streams with agricultural byproducts, Proceedings of the 4th Mineral Waste Utilisation Symposium. Chicago, Illinois, pp. 329-334.
- RANDALL J.M., HAUTALA E., 1975. Removal of heavy metal ions from waste solutions by contact with agricultural byproducts. *Proc. Ind. Waste Conf.*, 30, 412-422.
- RANDALL J.M., HAUTALA E., MCDONALD G., 1978. Binding of heavy metal ions by formaldehyde-polymerized peanut skins. *J. Appl. Polymer Sci.*, 22, 379-387.
- RANDALL J.M., HAUTALA E., WAISS A.C., TSCHERNITZ J.L., 1976. Modified barks as scavengers for heavy metal ions. *Forest Prod. J.*, 26, 46-50.
- RANDALL J.M., REUTER F.W., WAISS A.C., 1975. Removal of cupric ion from solution by contact with peanut skins. *J. Appl. Polymer Sci.*, 19, 1563-1571.
- ROBERTS E.J., ROWLAND S.P., 1973. Removal of mercury from aqueous solutions by nitrogen-containing chemically modified cotton. *Environ. Sci. Technol.*, 7, 552-555.
- SEKI K., SAITO N., AOYAMA M., 1997. Removal of heavy metal ions from solutions by coniferous barks. *Wood Sci. Technol.*, 31, 441-447.
- SHUKLA N., PANDEY G.S., 1990. Charred waste of oxalic plant as an adsorbent of toxic ions and dyes. *Biol. Wastes*, 32, 145-148.
- SHUKLA S.R., SAKHARDANDE V.D., 1990. Cupric ion removal by dyed cellulosic materials. *J. Appl. Polymer Sci.*, 41, 2655-2663.
- SHUKLA S.R., SAKHARDANDE V.D., 1991. Novel method of using reactive dyes for effluent treatment. *Am. Dyest Rep.*, 80, 38-42.
- SINGH D.K., SAKSENA D.N., TIWARI D.P., 1994. Removal of chromium(VI) from aqueous solutions. *Indian J. Environ Health*, 36, 272-277.
- STUMM W., MORGAN J.J., 1996. The solid-solution interface. In: "Aquatic chemistry chemical equilibria and rates in natural waters", Wiley interscience, SCHNOOR J.L., ZEHNDER A. [ed.], pp. 519-526.
- TEE T.W., KHAN R.M., 1988. Removal of lead, cadmium and zinc by waste tea leaves. *Environ. Technol. Lett.*, 9, 1223-1232.
- TIWARI D.P., SINGH D.K., SAKSENA D.N., 1995. Hg(II) adsorption from aqueous solutions using rice-husk ash. *J. Environ. Eng. Div. ASCE*, 121, 479-481.
- ULMANU M., SEGARCEANU T., VISILIU C., ANGER I., 1996. Removal of copper from dilute aqueous solutions by adsorbent and ion exchange materials. In: "Ion exchange developments and applications, Proceedings of IEX '96". Separation Science and Technology Group of Chemical Industry, pp. 151-159.

- hr data-bbox="102 65 880 67"/>
- VAISHYA R.C., PRASAD S.C., 1991. Adsorption of copper (II) on sawdust. *Indian J. Environ. Protection*, 11, 284-289.
- VASQUEZ G., ANTORRENA G., GONZALEZ J., DOVAL M.D., 1994. Adsorption of heavy metal ions by chemically modified *Pinus pinaster* bark. *Bioresource Technol.*, 48, 251-255.
- WATANABE N., KISHI M. 1991. Heavy metal adsorption by withered leaf. *J. Environ. Pollut. Control*, 27, 211-216.
- YOUNG R.N., MCDONALD G., RANDALL J.M., 1979. Effect of light metal ions on the sorption of heavy metal ions on natural polymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 23, 1027-1035.